

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-153467

(43)Date of publication of application : 16.06.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 4/06

(21)Application number : 05-301818

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 01.12.1993

(72)Inventor : IDOTA YOSHIO
YONEYAMA SHOZO

(54) CHEMICAL BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a chemical battery constituted of a positive electrode active material, a negative electrode active material, and an electrolyte and having a high discharge capacity and little fluctuation in manufacture by containing fluororesin as a binder, and containing a prescribed quantity of a specific compound.

CONSTITUTION: This chemical battery is constituted of a positive electrode active material, e.g. LiCoO_2 , a negative electrode active material, e.g. LiCoVO_4 , and an electrolyte, e.g. LiPF_6 , a mixed solution of ethylene carbonate and diethyl carbonate. A fluororesin, e.g. polytetrafluoroethylene, is contained as a binder, and one or more compounds containing water-soluble surface active perfluoro group containing compounds, e.g. $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$, are contained at 0.02-2wt.% for each electrode mix.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3467812

[Date of registration] 05.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-153467

(43)公開日 平成7年(1995)6月16日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/62	Z		
	4/02	B		
	4/06	K		
		X		

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 14 頁)

(21)出願番号	特願平5-301818	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成5年(1993)12月1日	(72)発明者	井戸田 義雄 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72)発明者	米山 正三 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 化学電池

(57)【要約】

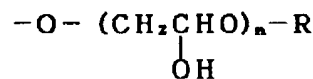
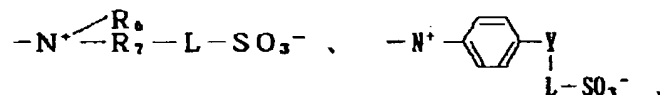
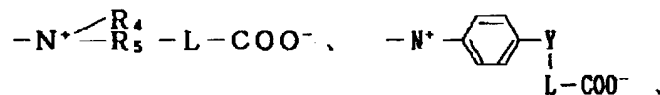
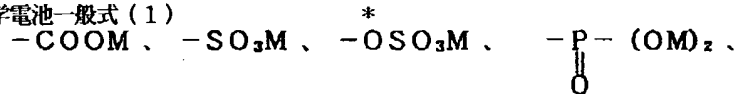
【目的】安価で、高い製造の繰り返し精度、高い放電容量、良好なサイクル性の化学電池を提供する。

【構成】正極活物質、負極活物質、電解質からなる化学電池に関し、結着剤として弗素樹脂を含み、かつ少なくとも1種の水溶性界面活性パーフルオロ基含有化合物を電極合剤当たり0.02~2重量%含む化学電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質、負極活物質、電解質からなる化学電池に関し、結着剤として弗素樹脂を含み、かつ少なくとも1種の水溶性界面活性パーフルオロ基含有化合物を電極合剤当たり0.02～2重量%含むことを特徴とする化学電池

【請求項2】 該パーフルオロ基を含む界面活性剤が一般式(1)で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の化学電池一般式(1)



式中、Mは水素原子もしくはアルカリ金属、第4級アンモニウム塩基などのカチオンを表し、-(AO)-はポリオキシエチレンまたはポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-コブロック重合体から選ばれたポリアルキレンオキシド基を表し、Rは水素もしくは炭素数1から8のアルキル基もしくはアリール基を表し、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を表し、Xはハロゲン原子などのアニオンを表し、YはNとともに5または6員環を構成するに必要な原子あるいは原子団を表し、Lは2価の連結基を表し、例えば、炭素数1～6のアルキレン基、CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)_nCH₂CH₂-基を表す。

【請求項3】 該弗素樹脂の少なくとも1種は、その数平均分子量が、10万～80万のポリテトラフルオロエチレンであり、その他の弗素樹脂では100万～1000万であることを特徴とする請求項1または2に記載の化学電池

【請求項4】 少なくとも1種の弗素樹脂のほかに数平均分子量が100～500万のポリテトラフルオロエチレンを電極合剤当たり0.01～0.2重量%含むこと※50

*【化1】

Rf-Z

ここで、Rfは炭素数3から8のパーフルオロ基またはアルケニル基を表し、Zは置換、または無置換の水溶性化基を表す。また、パーフルオロアルキル基としてはω-Hを有するパーフルオロアルキル基を含む。Zは次式で表される。

【化2】

30※を特徴とする請求項1、2または3に記載の化学電池

【請求項5】 該弗素樹脂の少なくとも1種は、ポリ弗化ビニリデンであることを特徴とする請求項1または2に記載の化学電池

【請求項6】 該正極活物質および該負極活物質が、リチウムを可逆的に吸蔵、放出できる化合物であり、かつ該電解質が非水電解質であることを特徴とする請求項1、2、3、4または5に記載の非水二次電池

【発明の詳細な説明】

【0001】

40【産業上の利用分野】本発明は、放電特性または充放電特性を改良した化学電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】マンガン乾電池、アルカリ乾電池、ニッケル-カドミウム二次電池などの水系電解質では、電極活物質の結着剤として、澱粉、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(特開平1-175171、同1-105471、特開昭51-5538、同50-26500など)、ヒドロキシプロピルセルロース(特開昭63-245859、同54-49541)、再生セルロース(特開昭61-91872)、ポリビニ

ルクロライド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) などが用いられ、またリチウム電池のような非水電解液電池では、弗素樹脂、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリ弗化ビニリデン (PVDF) などが一般に用いられている。PTFEは、繊維状になり易い性質をもつ数平均分子量が100万~500万の高分子を粉体や懸濁物として主に用いられ、それは正極活物質や導電剤の炭素と混練してそれらを繊維状に包んで結着させている。これは、活物質や導電剤の特性を失うことなく結着させることができるので、高い容量を得ることができる。しかし、繊維状PTFEでは、ペーストの粘度が高くなりすぎて集電体上に塗布することが非常に難しくなり、押しだし塗布方式により集電体上に塗布するため、塗布厚精度が低く、容量の変動しやすい電池しか得ることができない。従って、複数の電池を組み合わせた場合、液漏れしたり、サイクル性が低下することがある。また、PVDFは、N-メチルピロリドンの溶液を負極活物質と混合させて用いることが一般である。この場合、N-メチルピロリドンの沸点が200℃以上であるため、塗布物の乾燥負荷が極めて大きく、また防爆設備を設けるために設備経費が極めて大きくコストアップになっている。また、非水電解質電池では高電流適性をもたせるためにシート状電極を作成し、それをセパレーターを挟んで巻回したりや折り畳んで円筒型電池や角型電池を製作しているので、巻回や折り畳むためには柔軟な結着剤が要求されている。さらに、非水電解質電池では、水分含量を極力低減させるためにかなり高温に加熱するので、耐熱性の結着剤が要求されている。また、コストの点から、乾燥負荷を減らしたり、設備経費を減らすために、水溶媒による塗布が要求されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高放電容量かつ製造において変動が少ない化学電池を得ることである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題は、正極活物質、負極活物質、電解質からなる化学電池において、結着剤として弗素樹脂QO含み、かつ少なくとも1種の水溶性界面活性パーフルオロ基含有化合物を電極合剤当たり0.02~2重量%含むことにより達成することができた。

【0005】本発明の弗素樹脂は、JIS6900「プラスチック用語」に記載されているように、重合体の分子内に炭素-弗素結合を持つ樹脂の総称である。上記弗

素樹脂の具体例として、以下の化合物をあげることができる。

- (1) ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)
 - (2) ポリ弗化ビニリデン (PVDF)
 - (3) テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)
 - (4) テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)
 - (5) 弗化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体
 - (6) 弗化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体
 - (7) エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE樹脂)
 - (8) ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)
 - (9) 弗化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体
 - (10) プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体
 - (11) エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)
 - (12) 弗化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体
 - (13) 弗化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体
- 上記ポリマーにさらに他のエチレン性不飽和モノマーを共重合してもよい。共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸、メタアクリル酸、無水マレイン酸、ブタジエン、スチレン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、メチルビニルエーテルなどがあげられる。

【0006】本発明の弗素を含む界面活性剤は一般式(1)で示される化合物が好ましい。

【0007】

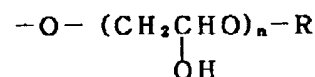
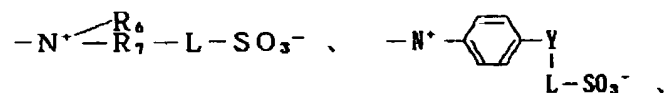
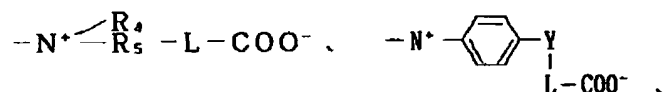
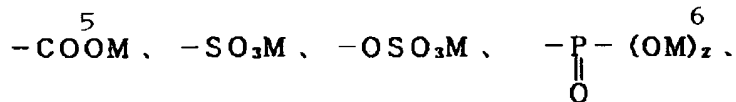
【化3】

Rf-Z

【0008】ここで、Rfは炭素数3から8のパーフルオロ基またはアルケニル基を表し、Zは置換、または無置換の水可溶性化基を表す。また、パーフルオロアルキル基としては ω -Hを有するパーフルオロアルキル基を含む。Zは次式で表される。

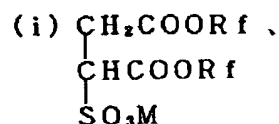
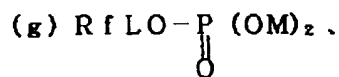
【0009】

【化4】



【0010】式中、Mは水素原子もしくはアルカリ金属、第4級アンモニウム塩基などのカチオンを表し、(AO)はポリオキシエチレンまたはポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-コブロック重合体から選ばれたポリアルキレンオキシド基を表し、Rは水素もしくは炭素数1から8のアルキル基もしくはアリール基を表し、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を表し、Xはハロゲン原子などのアニオンを表す。

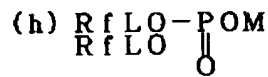
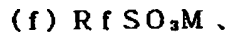
(a) R f COOM、



*し、YはNとともに5または6員環を構成するに必要な原子あるいは原子団を表し、Lは2価の連結基を表し、例えば、炭素数1～6のアルキレン基、CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)_aCH₂CH₂-基を表す。具体的には次の一般式で示されるものを例示することができる。

【0011】

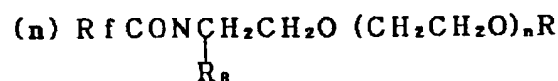
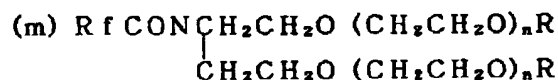
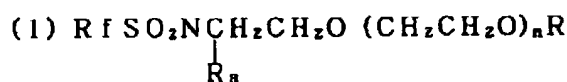
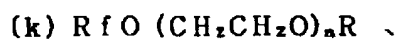
【化5】



【0012】またノニオン性界面活性剤パーフルオロ化合物として次式で示される化合物が用いられる。

※【0013】

※【化6】



【0014】ここで、Rfは炭素数3～8のパーフルオロ基またはアルケニル基を表し、Rは水素もしくは炭素数1から8のアルキル基もしくはアリール基を表し、R₈はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基を表し、nは4～60の整数を表す。また、カチオンまたは両性界面活性パーフルオロ化合物として次式で示される化合物が用いられる。

【0015】

【化7】



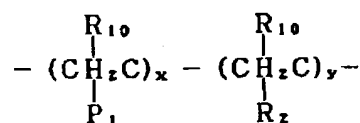
【0016】ここで、Rfは炭素数3～8のパーフルオロ基またはアルケニル基を表し、R₁、R₂、R₃はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基を表し、Lは2価の連*

*結基を表し、炭素数1～6のアルキレン基、CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)_aCH₂CH₂—基を表し、nは4～60の整数を表し、Xはハロゲン原子などのアニオンを表す。また、高分子界面活性パーフルオロ化合物として次式で示される化合物が用いられる。

【0017】

20 【化8】

(r)



【0018】ここで、P₁は—COO(CH₂CH₂O)_aRを表し、P₂は—COO(CH₂CH₂O)_aCH₂CH₂N(R₈)SO₂Rfを表し、Rは水素もしくは炭素数1から8のアルキル基もしくはアリール基を表し、R₈はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基を表し、R₁₀は水素原子またはメチル基を表し、aは0～60の整数を表し、x、yはx/y=0/10～9/1およびx+y=5～1000を表す。

【0019】特に好ましい化合物は次式で示される化合物であるが、特にこれら具体的化合物に限定されない。

【0020】

【化9】

- (1) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 (2) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$ 、
- (3) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Li})\text{C}_3\text{H}_7$
- (4) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na})\text{C}_3\text{H}_7$
- (5) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOK})\text{C}_3\text{H}_7$
- (6) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na})\text{C}_3\text{H}_7$
- (7) $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{COOLi}$
- (8) $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{F}_9$
 $\text{CHCOOC}_4\text{F}_9$
 SO_3Na
- (9) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$
- (10) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$
- (11) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H})\text{C}_3\text{H}_7$
- (12) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{C}_4\text{H}_9$
- (13) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3)\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{I}^-$
- (14) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3)\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2\text{COO}^-$
- (15) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3)\text{C}_3\text{H}_7 \cdot (\text{CH}_2)_4\text{SO}_3^-$

【0021】本発明で用いられる化合物は下記のように市販されている。メガファック、F-110、F-113、F120、F812、F142D、F144D、F-150、F171、F-173、F177、F191、(以上大日本インキ(株))、FC-93、FC-95、FC-98、FC-129(以上3M社)、ZONYL-FSA、同-FSP、同-FSE、同-FSJ、同-UR(以上DuPont社)、ブタージェント100、同110、同150、同250、同251、同300、同400(以上ネオス社)、サーフロンS-111、同S-112、同S-113、同S-131、同S-132、同S-141、同S-145(以上旭硝子*50

*(株))、FT-248(Bayer社)

【0022】本発明では、弗素樹脂の結着剤と水溶性界面活性パーフルオロ化合物の併用が好ましい。また、弗素樹脂とそれ以外の結着剤、例えば、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマー、具体的には、澱粉、ポリビニルアルコール、カルビキシメチルセルロース(特開平1-175171、同1-105471、特開昭51-5538、同50-26500など)、ヒドロキシプロピルセルロース(特開昭63-245859、同54-49541)、再生セルロース(特開昭61-91872)、ポリビニルクロライド、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリブタジエン、エチレンブ

11

ロピレンターポリマー (EPDM)、スルホン化EPDM、ポリエチレンイキッドなどとの1種、またはそれ以上との併用もできる。

【0023】本発明の分散法では、活物質と導電剤を粉体のまま混合した後あるいは同時に、本発明の化合物の水溶液を加えて、混合、分散させる。混合、分散法として、乳鉢、ホモジナイザー、ディゾルバー、ニーダーなどが単独もしくはそれらを組み合わせられて用いられる。本発明の電極合剤には、少なくとも正極活物質あるいは負極活物質と導電剤と結着剤を含んでいる。本発明で用いられる好ましい正極活物質の例として、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、半金属酸化物、導電性高分子、炭素化合物が挙げられる。それらのなかでも、水酸化ニッケル、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、酸化鉄、酸化モリブデン、硫化モリブデン、酸化コバルト、硫化鉄、硫化チタン、酸化鉛、酸化アルミニウム、ポリアニリン、ポリピロール、弗化カーボン、カーボンなどが好ましい。

【0024】上記の正極活物質の他に、本発明で用いられる好ましい正極活物質としてはリチウム含有遷移金属酸化物が挙げられる。特に好ましくは、 $\text{Li}_x \text{M}_y \text{O}_z$ (ここで $\text{M}=\text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ から選ばれる少なくとも1種を主体)、 $x=0.8 \sim 1.1$ 、 $y=1$ あるいは2、 $z=1.5 \sim 5$) があげられる。またこれらに、リチウム以外のアルカリ金属、アルカリ土類金属、上記M以外の遷移金属、あるいは、周期律表IIIB～V族B (Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi) などを含んでもよい。本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極活物質としては、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_a \text{Ni}_{1-a} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_b \text{V}_{1-b} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_b \text{Fe}_{1-b} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_b \text{Co}_{2-b} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_b \text{Ni}_{2-b} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_b \text{V}_{2-b} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_b \text{Fe}_{1-b} \text{O}_2$ (ここで $x=0.8 \sim 1.1$ 、 $a=0.1 \sim 0.9$ 、 $b=0.8 \sim 0.98$ 、 $z=1.5 \sim 5$) があげられる。

【0025】本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_a \text{Ni}_{1-a} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_b \text{V}_{1-b} \text{O}_2$ (ここで $x=0.8 \sim 1.1$ 、 $a=0.1 \sim 0.9$ 、 $b=0.9 \sim 0.98$ 、 $z=2.02 \sim 2.3$) があげられる。

【0026】本発明で用いられる負極活物質は、カドミウム、水素吸蔵合金、亜鉛、五酸化ニオブなどの他、リチウム金属、リチウム合金 (Al、Al-Mn (米国特許第4,820,599)、Al-Mg (特開昭57-98977)、Al-Sn (特開昭63-6,742)、Al-In、Al-Cd (特開平1-144,573) など) やリチウムイオンまたはリチウム金属を吸蔵・放出できる焼成炭素質化合物 (例えば、特開昭58-

12

209,864、同61-214,417、同62-88,269、同62-216,170、同63-13,282、同63-24,555、同63-121,247、同63-121,257、同63-155,568、同63-276,873、同63-314,821、特開平1-204,361、同1-221,859、同1-274,360など) や遷移金属酸化物があげられる。

【0027】本発明で用いられるより好ましいリチウム含有遷移金属酸化物負極活物質としては、 $\text{Li}_e \text{M}_f \text{O}_g$ (ここで $\text{M}=\text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ から選ばれる少なくとも1種)、 $e=1 \sim 3$ 、 $f=1$ あるいは2、 $g=1 \sim 5$ 、5) があげられる。本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物負極活物質として、 $\text{Li}_p \text{Co}_q \text{V}_{1-q} \text{O}_r$ (ここで $p=1 \sim 2.5$ 、 $b=0 \sim 1$ 、 $z=1.3 \sim 4.5$) があげられる。本発明で用いられるさらに最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物負極活物質として、 $\text{Li}_p \text{Co}_q \text{V}_{1-q} \text{O}_r$ (ここで $p=1 \sim 2.5$ 、 $b=0.02 \sim 0.98$ 、 $z=1.3 \sim 4.5$) があげられる。本発明で用いられる好ましい負極活物質として、周期律表IVB～VB族の半金属の酸化物を含んだ化合物が挙げられる。例えば、Ge、Sn、Pb、Sb、Biの酸化物を含んだ化合物が好ましい。例えば、 GeO 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 $\text{Pb}_2 \text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_2 \text{O}_4$ 、 $\text{Pb}_3 \text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2 \text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2 \text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2 \text{O}_5$ などが好ましい。それらの中でも、 GeO 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 が特に好ましい。

【0028】本発明で用いる正極活物質や負極活物質材料の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.03 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。所定の粒子サイズにするには、公知の粉砕機や分級機を使用することができる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などを挙げるができる。上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出した。

【0029】電極合剤には、導電剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛 (鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など)、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属 (銅、ニッケル、アルミニウム、銀 (特開昭63-148554号公報) など) 粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体 (特開昭59-20971号公報) などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、特に限定されないが、 $1 \sim 50$ 重

量%が好ましく、特に2~30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2~15重量%が特に好ましい。

【0030】フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30重量%が好ましい。

【0031】電解質は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩（アニオンとリチウムカチオン）とから構成されている。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル（特開昭60-23973号公報）、トリメトキシメタン（特開昭61-4170号公報）、ジオキソラン誘導体（特開昭62-15771号公報、特開昭62-22372号公報、特開昭62-108474号公報）、スルホラン（特開昭62-31959号公報）、3-メチル-2-オキサゾリジノン（特開昭62-44961号公報）、プロピレンカーボネート誘導体（特開昭62-290069号公報、同62-290071号公報）、テトラヒドロフラン誘導体（特開昭63-32872号公報）、エチルエーテル（特開昭63-62166号公報）、1, 3-プロパンサルトン（特開昭63-102173号公報）などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらの溶媒に溶解するリチウム塩のカチオンとしては、例えば、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{B}_{10}\text{C}_{11}\text{O}_{12}^{2-}$ （特開昭57-74974号公報）、 $(1, 2\text{-ジメトキシエタン})_2\text{ClO}_4^-$ （特開昭57-74977号公報）、低級脂肪族カルボン酸イオン（特開昭60-41773号公報）、 AlCl_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- （特開昭60-247265号公報）、クロロポラン化合物のアニオン（特開昭61-165957号公報）、四フェニルホウ酸イオン（特開昭61-214376号公報）を挙げることができ、これらの一種または二種以上を使用することができる。なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および/あるいは LiPF_6 を含む電解質が好ましい。また、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、

ジエチルカーボネートの混合液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および/または LiPF_6 を含む電解質が好ましい。エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルの混合液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および/あるいは LiPF_6 を含む電解質が好ましい。

【0032】これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極活物質の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。溶媒の体積比率は、特に限定されないが、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートあるいはブチレンカーボネート対1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液の場合、0.4/0.6~0.6/0.4（エチレンカーボネートとブチレンカーボネートを両用するときの混合比率は0.4/0.6~0.6/0.4、1, 2-ジメトキシエタンとジエチルカーボネートを両用するときの混合比率は0.4/0.6~0.6/0.4）が好ましい。支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。

【0033】また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5N_{12} 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ （特開昭49-81899号公報）、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ （特開昭59-60866号公報）、 Li_2SiS_3 （特開昭60-501731号公報）、硫化リン化合物（特開昭62-82665号公報）などが有効である。

【0034】有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー（特開昭63-135447号公報）、ポリプロピレンオキサイド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー（特開昭62-254302号公報、特開昭62-254303号公報、特開昭63-193954号公報）、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物（米国特許番号4, 792, 504、米国特許番号4, 830, 939、特開昭62-22375号公報、特開昭62-22376号公報、特開昭63-22375号公報、特開昭63-22776号公報、特開平1-95117号公報）、リン酸エステルポリマー（特開昭61-256573号公報）、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料（米国特許番号4, 822, 70号、米国特許番号4, 830, 939号、特開昭63-239779号公報、特願平2-30318号公報、特願平2-78531号公報）が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電

解液に添加する方法もある(特開昭62-278774号公報)。また、無機と有機固体電解質を併用する方法(特開昭60-1768号公報)も知られている。

【0035】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として用いられる範囲が用いられる。例えば、0.01~10 μ mが用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる。例えば、5~300 μ mが用いられる。

【0036】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ビリジン(特開昭49-108525号公報)、トリエチルフォスファイト(特開昭47-4376号公報)、トリエタノールアミン(特開昭52-72425号公報)、環状エーテル(特開昭57-152684号公報)、エチレンジアミン(特開昭58-87777号公報)、n-グライム(特開昭58-87778号公報)、ヘキサリン酸トリアミド(特開昭58-87779号公報)、ニトロベンゼン誘導体(特開昭58-214281号公報)、硫黄(特開昭59-8280号公報)、キノンイミン染料(特開昭59-68184号公報)、N-置換オキサゾリジノンとN、N'-置換イミダリジノン(特開昭59-154778号公報)、エチレングリコールジアルキルエーテル(特開昭59-205167号公報)、第四級アンモニウム塩(特開昭60-30065号公報)、ポリエチレングリコール(特開昭60-41773号公報)、ピロール(特開昭60-79677)、2-メトキシエタノール(特開昭60-89075号公報)、AlCl₃(特開昭61-88466号公報)、導電性ポリマー電極活物質のモノマー(特開昭61-161673号公報)、トリエチレンホスホリアミド(特開昭61-208758号公報)、トリアルキルホスフィン(特開昭62-80976号公報)、モルホリン(特開昭62-80977号公報)、カルボニル基を持つアリアル化合物(特開昭62-86673号公報)、1,2-クラウン-4のようなクラウンエーテル類(フィジカルレビュー(Physical Review) B、42巻、6424頁(1990年))、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン(特開昭62-217575号公報)、二環性の三級アミン(特開昭62-217578号公報)、オイル(特開昭62-287580号公報)、四級ホスホニウム塩(特開昭63-121268号公報)、三級スルホニウム塩(特開昭63-121269号公報)などを挙げることができる。

【0037】また、電解液を不燃性にするために含ハロ

ゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる(特開昭48-36,632)。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる(特開昭59-134567号公報)。

【0038】また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン(特開昭48-36633号公報)、電解液(特開昭57-124870号公報)を含ませる方法が知られている。

【0039】また、正極活物質の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理(特開昭55-163779号公報)したり、キレート化剤で処理(特開昭55-163780号公報)、導電性高分子(特開昭58-163188号公報、同59-14274号公報)、ポリエチレンオキサイドなど(特開昭60-97561号公報)により処理することが挙げられる。また、負極活物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設ける(特開昭58-111276号公報)、あるいはLiCl(特開昭58-142771号公報)などにより処理することが挙げられる。

【0040】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500 μ mのものが用いられる。

【0041】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、角などいずれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極活物質の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンダー、角のとき、正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上に塗布(コート)、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイーズ法を挙げることができる。ブレード法、ナイフ法及びエクストル

17

ージョン法が好ましい。塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1~2000 μ mが特に好ましい。

【0042】ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいはそれらを組み合わせて用いることが好ましい。温度は80~350℃の範囲が好ましく、特に100~250℃の範囲が好ましい。非水電池では、含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。ペレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2~3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200℃が好ましい。

【0043】該合剤シートは、巻いたり、折ったりし、偏平に押しつぶしたりして缶に挿入し、缶とシートを電氣的に接続し、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法を利用することができる。また、電池自身や充電機に過充電や過放電対策を組み込んだ回路を具備させても良い。缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法(例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接)を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0044】本発明の非水二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケット(パームトップ)パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶

18

テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器(ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など)などが挙げられる。更に、各種軍需、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

【0045】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0046】実施例1

例示化合物(1)あるいは(4)を0.05、0.1、0.2、0.5gを水50mlに溶解させた後、数平均分子量50万のPTFEを5gあるいはそれに800万のPVDFの粉末を0.05g添加し、さらに水を加えて100mlにし、それらをホモジナイザーで1分間に500回転の速度で攪拌、分散させる。1時間後の分散状態はいずれの場合も0.05重量%では、「やや沈殿物有り」、0.1と0.2重量%では、「良好」、0.5重量%では、「やや泡多し」であった。

実施例2

実施例1と同様に例示化合物(1)あるいは(4)を0.1、0.2を水50mlに溶解させた後、数平均分子量50万のPTFE 5g(PTFE-1と略称、さらに数平均分子量500万 0.2g追加:PTFE-2と略称)あるいは同じくPVDF 5gを添加した後に、カルボキシルメチルセルロースを0.1g添加し、さらに水を加えて100mlにし、それらをホモジナイザーで1分間に500回転の速度で攪拌、分散させる。1時間後の分散状態は0.1と0.2重量%ともに、「良好」であった。

【0047】実施例3

実施例2で調製された分散液を用いて、圧縮試験器により、合剤ペレットの強度を測定した。正極活物質としてLiCoO₂ 85重量%、黒鉛 9重量%、アセチレンブラック 3重量%とPTFE分散液(PTFE-1、PTFE-2)あるいはPVDF分散液をそれぞれの結着剤として3重量%になるように加えた。また、負極活物質としてLiCoVO₄ 82重量%、黒鉛 4重量%とPTFE分散液あるいはPVDF分散液をそれぞれの結着剤として4重量%になるように加えた。調製された合剤0.4gをプレスして、ペレットを作製し、圧縮試験機でそれらの強度を測定した。それらの結果を表1に示した。正極活物質として、Ni(OH)₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄など、負極活物質としてCd(O

H)₂、炭素質材料、SnO、SnO₂ など同様の結果が得られた。 * 【0048】

* 【表1】
表1

No.	化合物	添加量	活物質	結着剤	ペレット強度
1	1	0.2%	LiCoVO ₄	PTFE-1	46.2 kg/cm
2	4	"	"	"	43.5
3	1	"	"	PTFE-2	47.3
4	4	"	"	"	45.1
5	1	"	"	PVDF	42.3
6	4	"	"	"	39.2
7	1	"	LiCoO ₂	PTFE-1	71.4
8	4	"	"	"	69.7
9	1	"	"	PTFE-2	72.2
10	4	"	"	"	70.6
11	1	"	"	PVDF	71.3
12	4	"	"	"	69.8

【0049】実施例4

正極活物質としてLiCoO₂を82重量%、導電剤として鱗片状黒鉛を12重量%、結着剤として実施例2で作製した分散液(PTFE-1)を結着剤が6重量%になるように混合した合剤を圧縮成形させた正極ペレット(13mmΦ、0.1g)をドライボックス(露点-40~-70℃、乾燥空気)中で遠赤外線ヒーターにて150℃3~4時間程、充分脱水後、正極材料として用いた。負極活物質としてLiCoVO₄、SnOあるいはSnO₂を82重量%、導電剤として鱗片状黒鉛を12重量%、結着剤として、実施例2と同じ方法で作製した分散液(PTFE-1、PTFE-2、PVDF)を6重量%になるように混合した合剤を圧縮成形させた負極ペレット(13mmΦ、0.020g)を上記と同じドライボックス中で遠赤外線ヒーターにて充分脱水後、負極材料として用いた。集電体は、正負極缶ともに80μm厚のSUS316のネットをコイン缶に溶接して用いた。電解質として1mol/リットルLiPF₆(エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの等容量混合液)を250μリットル用い、更に、セパレーターと※

※して微孔性のポリプロピレンシートとポリプロピレン不織布を用いて、その電解液を不織布に含浸させて用いた。そして、図1の様なコイン型リチウム電池を上記と同じドライボックス中で作製した。

【0050】図1において、負極合剤ペレット2が、負極封口板1とセパレーター3間に、封入され、集電体5を有する正極ケース6とセパレーター3間に、正負極合剤ペレット4が封入されており、そして負極封口板1の外縁と正極ケース6の外縁の間には、ガスケット7が設けられている。このリチウム電池を0.75mA/cm²の定電流密度にて、LiCoVO₄では4.0~1.8V、SnOとSnO₂では4.2~2.7Vの範囲で充放電試験を行なった。試験はすべて充電からはじめた。それらの充放電実験の結果を表2に示す。この表で示すサイクル性とは、10サイクル後の放電容量変化率(10サイクル後の放電容量減少量を1サイクル目の放電容量で除した値)で表した。

【0051】

【表2】

表2

No.	化合物	結着剤	負極活物質	放電容量	サイクル性
1	1	PTFE-1	LiCoVO ₄	480 mAh/g	0.15
2	"	"	SnO	540	0.06
3	"	"	SnO ₂	499	0.05
4	4	PTFE-1	LiCoVO ₄	475	0.17
5	"	"	SnO	525	0.07
6	"	"	SnO ₂	485	0.06
7	1	PTFE-2	LiCoVO ₄	480	0.13
8	"	"	SnO	542	0.05
9	"	"	SnO ₂	498	0.04
10	1	PVDF	LiCoVO ₄	485	0.15
11	"	"	SnO	545	0.06
12	"	"	SnO ₂	500	0.05
13	4	PVDF	LiCoVO ₄	475	0.17
14	"	"	SnO	520	0.07
15	"	"	SnO ₂	490	0.06
16	5	PTFE-1	LiCoVO ₄	458	0.18
17	"	PVDF	"	465	0.19

【0052】実施例5

負極活物質として、LiCoVO₄ あるいはSnOを用いて、それぞれを86重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量%の割合で混合し、更に結着剤として実施例2で作製したPVDF分散液を4重量%になるように加え、水を媒体として混練してスラリーを作製した。該スラリーを厚さ18μmの銅箔の両面に、エクストルージョン法により塗布し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成型し、所定の幅、長さで切断して帯状の負極シート（活物質質量：LiCoVO₄ では2.2g、SnOでは1.6g）を作製した。負極シートの厚みは124μmであった。正極活物質として、LiCoO₂ を87重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量%、さらに結着剤として実施例2で作製したPTFE分散物（PTFE-1）3重量%とポリアクリル酸ナトリウム1重量%を加え、水を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に上記と同じ方法で塗布、乾燥、プレス、切断した。そして、220μmの帯状正極シート（活物質質量：負極がLiCoVO₄ では2.2g、SnOでは8.4g）を作製した。上記負極シートおよび正極シートのそれぞれ端部にそれぞれニッケル、アルミニウムのリード板をスポット溶接した後、露点-40℃以下の乾燥空気*

*中で150℃2時間脱水乾燥した。さらに、脱水乾燥済み正極シート（8）、微多孔性ポリプロピレンフィルムセパレーター（セルガード2400）、脱水乾燥済み負極シート（9）およびセパレーター（10）の順で積層し、これを巻き込み機で渦巻き状に巻回した。

【0053】この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶（11）に収納した。さらに、電解質として1mol/リットル LiPF₆（エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートとジメチルカーボネートの2：2：6容量混合液）を電池缶に注入した。正極端子を有する電池蓋（12）をガasket（13）を介してかして円筒型電池を作製した。なお、正極端子（12）は正極シート（8）と、電池缶（11）は負極シート（9）とあらかじめリード端子により接続した。図2に円筒型電池の断面を示した。なお、（14）は安全弁である。充放電条件は、負極がLiCoVO₄ では4.0～1.8V、SnOでは4.2～2.7V、1mA/cm²とした。その結果を表3に示す。また、負極活物質として、SnOの場合、それらのシート重量の標準偏差を表2に示す。

【0054】

【表3】

表3

No.	化合物	負極活物質	放電容量	サイクル性	標準偏差
1	1	LiCoVO ₄	450 mAh/g	0.12	2 %
2	~	SnO	495	0.03	2
3	4	LiCoVO ₄	455	0.14	2.5
4	~	SnO	475	0.04	2

【0055】比較例1

実施例3において、分散剤を用いないで正極合剤や負極合剤のペレットを作製し実施例3と同じ実験をした。その結果を表4に示す。

【0056】

【表4】

表4

No.	添加量	活物質	結着剤	ペレット強度
1	0.2%	LiCoVO ₄	PTFE (粉)	1.9 kg/cm
2	~	~	PVDF (〃)	7.8
3	~	LiCoO ₂	PTFE (〃)	2.5
4	~	~	PVDF (〃)	14.4

【0057】比較例2

実施例3において、正極合剤（活物質：LiCoO₂）の分散剤をPTFE（数平均分子量50万）および負極合剤（活物質：LiCoVO₄）の分散剤をPTFE（数平均分子量50万）、PVDFの粉体を用いて同様のテストを実施した。その結果を表5に示す。

【0058】

【表5】

表5

No.	結着剤	放電容量	サイクル性
1	PTFE (粉)	445 mAh/g	0.25
2	PVDF	455	0.23

【0059】比較例3

実施例4において、正極合剤は活物質としてLiCoO₂を用い、分散剤を数平均分子量500万のPTFEラテックス水分散液に置き換えて合剤を調製し、その合剤を押し出し成形し、アルミニウム箔に圧着して正極シートを作製した。負極合剤は活物質としてSnOを用い、PVDFのN-メチルピロリドン溶液に置き換えて合剤*

*を調製し、それを銅箔に塗布して負極シートを作製した。それらのシート重量の標準偏差を表6に示す。

【0060】

【表6】

表6

No.	負極活物質	放電容量	サイクル性	標準偏差
1	LiCoVO ₄	455 mAh/g	0.12	5 %
2	SnO	490	0.03	5

【0061】

20 【発明の効果】本発明の分散剤を用いることにより、安価で、高い製造の繰り返し精度、高い放電容量、良好なサイクル性の化学電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

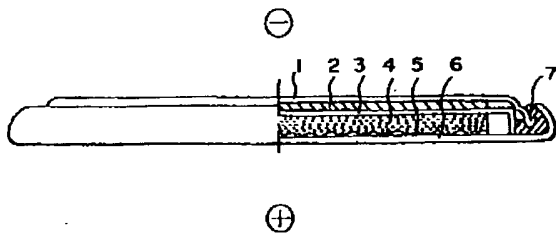
【図1】実施例に使用したコイン型電池の断面図を示したものである。

【図2】実施例に使用した円筒型電池の断面図を示したものである。

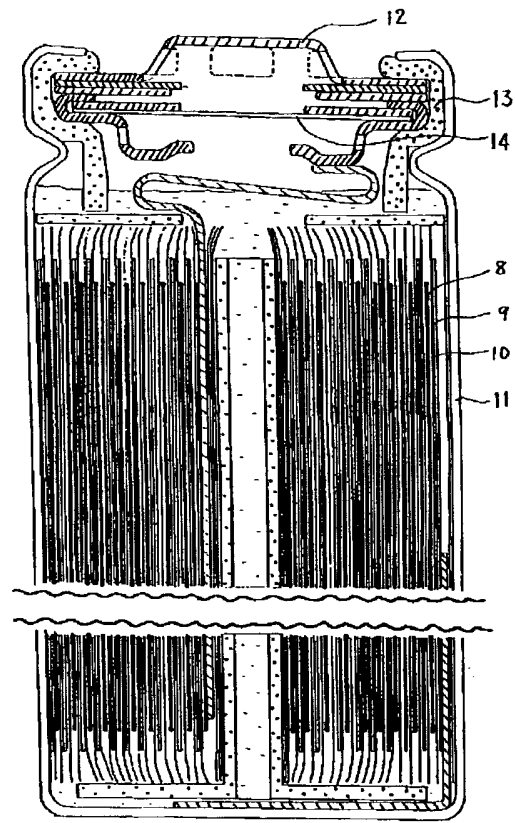
【符号の説明】

- 1 負極封口板
- 2 負極合剤ペレット
- 3 セパレーター
- 4 正極合剤ペレット
- 5 集電体
- 6 正極ケース
- 7 ガスケット
- 8 正極シート
- 9 負極シート
- 10 セパレーター
- 11 電池缶
- 12 電池蓋
- 13 ガスケット
- 14 安全弁

【図1】



【図2】



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The chemical cell characterized by including at least one sort of water-soluble surface activity perfluoro radical content compounds as a binder electrode 0.02 to 2% of the weight per mixture, including fluororesin about the chemical cell which consists of positive active material, a negative-electrode active material, and an electrolyte [claim 2] The chemical cell general formula according to claim 1 characterized by being the compound in which the surfactant containing this perfluoro radical is shown by the general formula (1)

(1)
[Formula 1]
 $Rf - Z$

Here, Rf expresses the perfluoro radical or alkenyl radical of carbon numbers 3-8, and Z expresses the water solubility-ized radical which is not permuted [a permutation or]. Moreover, the perfluoroalkyl radical which has omega-H as a perfluoroalkyl radical is included. Z is expressed with a degree type.

[Formula 2]
 $-COOM$, $-SO_3M$, $-OSO_3M$, $-P(=O)(OM)_2$,

$-O-(AO)_nR$, $-N^+ \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \cdot X^-$, $-N^+ - \text{C}_6\text{H}_4 - Y \cdot X^-$

$-N^+ \begin{matrix} R_4 \\ R_5 \end{matrix} - L - COO^-$, $-N^+ - \text{C}_6\text{H}_4 - Y - L - COO^-$,

$-N^+ \begin{matrix} R_6 \\ R_7 \end{matrix} - L - SO_3^-$, $-N^+ - \text{C}_6\text{H}_4 - Y - L - SO_3^-$,

$-O-(\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CHO}})_n-R$

M expresses cations, such as a hydrogen atom or alkali metal, and a quarternary-ammonium-salt radical, among a formula. - (AO)- expresses the polyalkylene oxide radical chosen from the polyoxyethylene or the polyoxyethylene-polyoxypropylene co-block polymer. R expresses the alkyl group or aryl group of hydrogen or carbon numbers 1-8. R1, R2, R3, R4, R5, R6, and R7 The alkyl group or hydroxyalkyl radical of carbon numbers 1-4 is expressed, respectively. X expresses anions, such as a halogen atom, and Y expresses an atom or an atomic group required to constitute 5 or 6 membered-rings with N. L expresses a divalent connection radical, for example, expresses the alkylene group of carbon numbers 1-6, and a $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2$ -radical.

[Claim 3] At least one sort of this fluororesin is a chemical cell [claim 4] according to claim 1 or 2 with which the number average molecular weight is the polytetrafluoroethylene of 100,000-800,000, and is characterized by being 1 million-10 million with other fluororesin. The chemical cell according to claim 1, 2, or 3 characterized by the number average molecular weight other than at least one sort of fluororesin containing the polytetrafluoroethylene of 1 million-5 million electrode 0.01 to 0.2% of the weight per mixture [claim 5] At least one sort of this fluororesin is a chemical cell [claim 6] according to claim 1 or 2 characterized by being polyvinylidene fluoride. The nonaqueous rechargeable battery according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 characterized by for this positive active material and this negative-electrode active material being occlusion and the compound which can be emitted reversibly about a lithium, and this electrolyte being

nonaqueous electrolyte

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the chemical cell which improved the discharge property or the charge-and-discharge property.

[0002]

[Description of the Prior Art] In drainage system electrolytes, such as a manganese dry battery, an alkaline battery, and a nickel-cadmium rechargeable battery As a binder of an electrode active material, starch, polyvinyl alcohol, a carboxymethyl cellulose (this JP,1-175171,A and T-105471, JP,51-5538,A, this 50-26500 etc.), Hydroxypropylcellulose (JP,63-245859,A, this 54-49541), A regenerated cellulose (JP,61-91872,A), polyvinyl chloride, A polyvinyl pyrrolidone, polytetrafluoroethylene (PTFE), etc. are used and, generally fluororesin (PTFE), for example, polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride (PVDF), etc. are used by nonaqueous electrolyte cell like a lithium cell. The macromolecule of 1 million-5 million is mainly used as fine particles or a suspended solid, it kneads with positive active material and the carbon of an electric conduction agent, number average molecular weight with the property in which PTFE tends to become fibrous wraps them fibrous, and it is made to bind. Since this can be made to bind, without losing the property of an active material or an electric conduction agent, it can obtain a high capacity. However, it becomes very difficult for the viscosity of a paste to become high too much and to apply on a charge collector in fibrous PTFE, it is push, and since it applies on a charge collector with a spreading method, coating thickness precision is low and only the cell by which it tends to change capacity can be obtained. Therefore, when two or more cells are combined, a liquid spill may be carried out or cycle nature may fall. Moreover, as for PVDF, it is general to make it mix with a negative-electrode active material, and to use the solution of N-methyl pyrrolidone. In this case, since the boiling point of N-methyl pyrrolidone is 200 degrees C or more, the desiccation load of a spreading object is very large, and in order to form an explosion-proof facility, facility cost is a cost rise very greatly. Moreover, since a sheet-like electrode is created, and it is wound on both sides of a separator, or it folds up and the cylindrical cell and the square shape cell are manufactured in order to give high current fitness by the nonaqueous electrolyte cell, winding and a binder flexible in order to fold up are demanded. Furthermore, since it heats to an elevated temperature considerably in order to reduce a moisture content as much as possible, the nonaqueous electrolyte cell requires the heat-resistant binder. Moreover, in order to reduce a desiccation load or to cut down facility cost from the point of cost, spreading by aqueous intermediation is demanded.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is obtaining a chemical cell with little fluctuation in high discharge capacity and manufacture.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned technical problem was able to be attained in the chemical cell which consists of positive active material, a negative-electrode active material, and an electrolyte by containing fluororesin QO as a binder and including at least one sort of water-soluble surface activity perfluoro radical content compounds electrode 0.02 to 2% of the weight per mixture.

[0005] The fluororesin of this invention is the generic name of the resin which has carbon-fluorine association in the intramolecular of a polymer as indicated by JIS6900 "the plastics vocabulary." The following compounds can be raised as an example of the above-mentioned fluororesin.

- (1) Polytetrafluoroethylene (PTFE)
- (2) Polyvinylidene fluoride (PVDF)
- (3) Tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer (FEP)
- (4) Tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (PFA)
- (5) Fluoridation vinylidene hexafluoropropylene copolymer (6) fluoridation vinylidene chlorotrifluoroethylene copolymer (7) ethylene tetrafluoroethylene copolymer (ETFE resin)
- (8) Polychlorotrifluoroethylene resin (PCTFE)
- (9) Fluoridation vinylidene pentafluoropropylene copolymer (10) propylene tetrafluoroethylene copolymer (11) ethylene chlorotrifluoroethylene copolymer (ECTFE)
- (12) The ethylene nature partial saturation monomer of further others may be copolymerized in the fluoridation vinylidene hexafluoropropylene tetrafluoroethylene copolymer (13) fluoridation vinylidene perfluoromethylvinylether tetrafluoroethylene copolymer above-mentioned polymer. As an ethylene nature partial saturation monomer which can be copolymerized, acrylic ester, methacrylic acid ester, vinyl acetate, acrylonitrile, an acrylic acid, methacrylic acid, a maleic anhydride, a butadiene, styrene, N-vinyl pyrrolidone, N-vinylpyridine, glycidyl methacrylate, hydroxyethyl methacrylate, the methyl vinyl ether, etc. are raised, for example.

[0006] The surfactant containing the fluorine of this invention has the desirable compound shown by the general formula (1).

[0007]

[Formula 3]

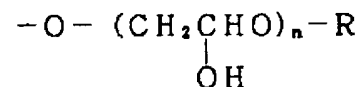
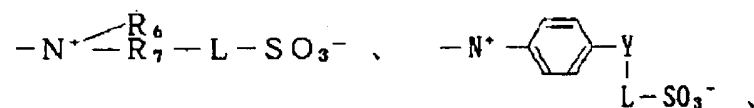
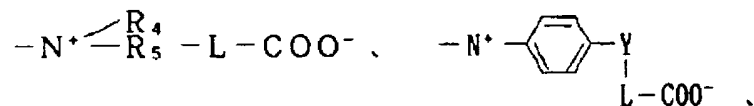
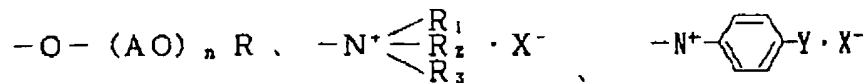
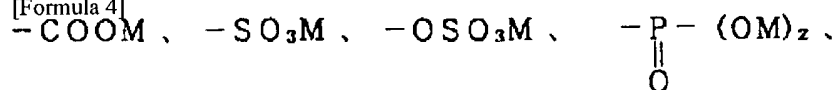
$$Rf - Z$$

[0008] Here, Rf expresses the perfluoro radical or alkenyl radical of carbon numbers 3-8, and Z expresses the water solubility-sized radical which is not permuted [a permutation or]. Moreover, the perfluoroalkyl radical which has omega-H as a perfluoroalkyl radical is included.

Z is expressed with a degree type.

[0009]

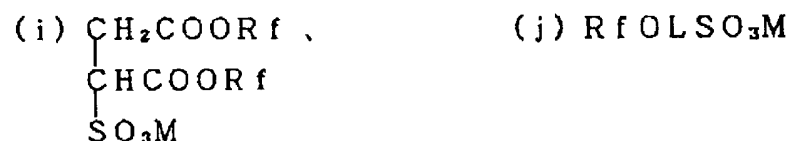
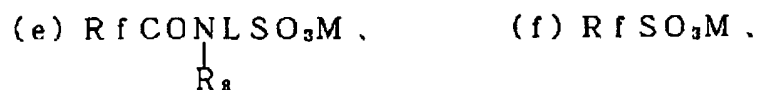
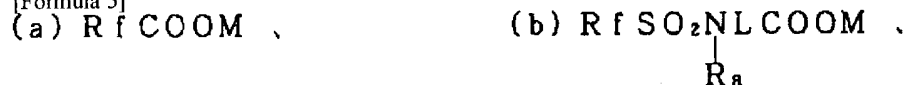
[Formula 4]



[0010] M expresses cations, such as a hydrogen atom or alkali metal, and a quarternary-ammonium-salt radical, among a formula. - (AO)- expresses the polyalkylene oxide radical chosen from the polyoxyethylene or the polyoxyethylene-polyoxypropylene co-block polymer. R expresses the alkyl group or aryl group of hydrogen or carbon numbers 1-8. R1, R2, R3, R4, R5, R6, and R7 The alkyl group or hydroxyalkyl radical of carbon numbers 1-4 is expressed, respectively. X expresses anions, such as a halogen atom, and Y expresses an atom or an atomic group required to constitute 5 or 6 membered-rings with N. L expresses a divalent connection radical, for example, expresses the alkylene group of carbon numbers 1-6, and a CH2 CH2 O(CH2 CH2 O) a CH2 CH2-radical. What is specifically shown by the following general formula can be illustrated.

[0011]

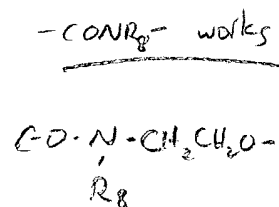
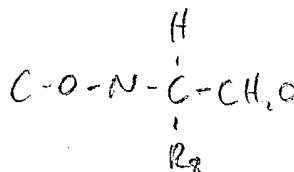
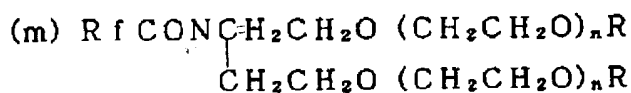
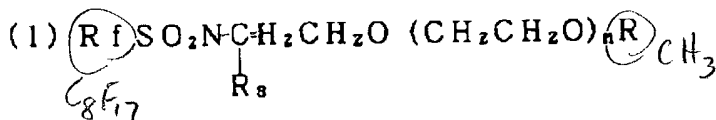
[Formula 5]



[0012] Moreover, the compound shown by the degree type as an Nonion nature surfactant perfluoro compound is used.

[0013]

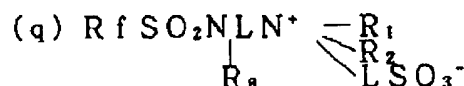
[Formula 6]



[0014] Rf expresses the perfluoro radical or alkenyl radical of carbon numbers 3-8, R expresses the alkyl group or aryl group of hydrogen or carbon numbers 1-8 here, and it is R8. Expressing the alkyl group of carbon numbers 1-4, respectively, n expresses the integer of 4-60. Moreover, the compound shown by the degree type as a cation or a both-sexes surface activity perfluoro compound is used.

[0015]

[Formula 7]

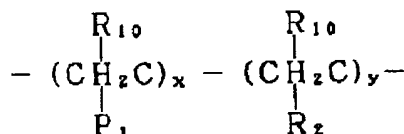


[0016] Rf expresses the perfluoro radical or alkenyl radical of carbon numbers 3-8 here. R1, R2, and R8 The alkyl group of carbon numbers 1-4 is expressed, respectively. L expresses a divalent connection radical, the alkylene group of carbon numbers 1-6 and a CH2 CH2 O(CH2 CH2 O) a CH2 CH2-radical are expressed, n expresses the integer of 4-60, and X expresses anions, such as a halogen atom. Moreover, the compound shown by the degree type as a macromolecule surface activity perfluoro compound is used.

[0017]

[Formula 8]

(r)

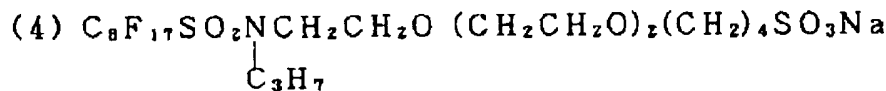
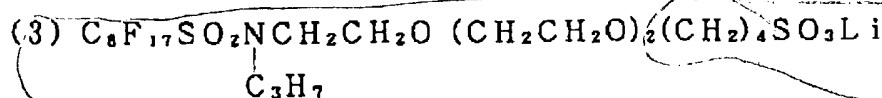


[0018] Here, it is P1. -COO(CH2 CH2 O) a R is expressed and it is P2. -COO(CH2 CH2 O) a CH2 CH2 N(R8) SO2 Rf is expressed. R expresses the alkyl group or aryl group of hydrogen or carbon numbers 1-8. R8 The alkyl group of carbon numbers 1-4 is expressed, respectively, R10 expresses a hydrogen atom or a methyl group, a expresses the integer of 0-60, and x and y express $x/y=0/10-9/1$, and $x+y=5-1000$.

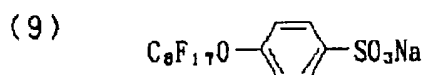
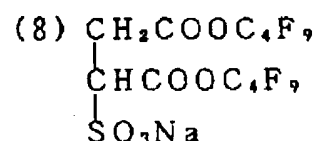
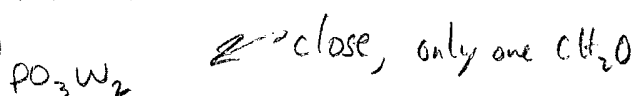
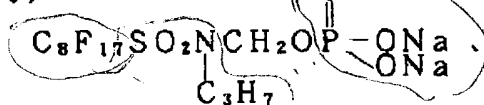
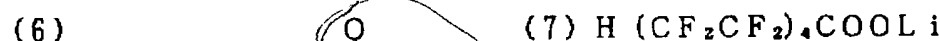
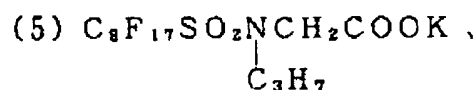
[0019] Although especially a desirable compound is a compound shown by the degree type, it is not limited to especially these concrete compounds.

[0020]

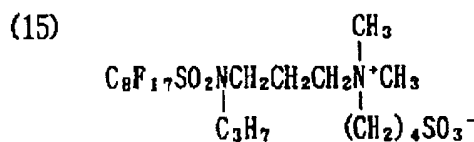
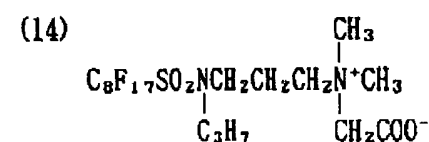
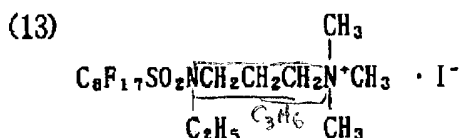
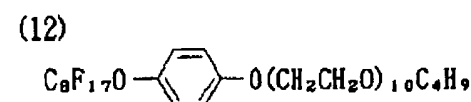
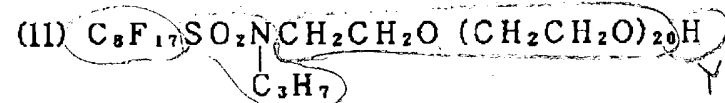
[Formula 9]



ONLY DIFFERENCE



ANTICIPATORY



[0021] The compound used by this invention is marketed as follows. A megger fuck, F-110, F-113, F120 and F812, F142D, F144D, F-150, F171, F-173, and F177 and F191 -- (the above -- Dainippon Ink) -- FC-93, FC-95, FC-98, FC-129 (above 3 M company), It UR(s) (above DuPont), ZONYL-FSA -- said -FSP -- said -FSE -- said -FSJ and this- BUTAJIENTO 100 -- said -- 110 -- said -- 150 -- said -- 250 -- said -- 251 -- said -- 300 -- said -- 400 (above NEOSU) -- Sir chlorofluocarbon S-111 -- said -- S-112 -- said -- S-113 -- said -- S-131 -- said -- S-132 -- said -- S-141 -- said -- S-145 (above Asahi Glass Co., Ltd.) and FT-248 (Bayer)

[0022] In this invention, the binder of fluororesin and concomitant use of a water-soluble surface activity perfluoro compound are desirable. moreover, on the polymer and concrete target which have fluororesin, the other binder, for example, polysaccharide, thermoplastics, and rubber elasticity Starch, polyvinyl alcohol, cull BIKISHI methyl cellulose (this JP,1-175171,A and 1- 105471, JP,51-5538,A, this 50- 26500 etc.), Hydroxypropylcellulose (JP,63-245859,A, this 54- 49541), A regenerated cellulose (JP,61-91872,A), polyvinyl chloride, One sort with styrene butadiene rubber (SBR), polybutadiene, ethylene-propylene terpolymer (EPDM), sulfonation EPDM, polyethylene IKISHIDO, etc. or concomitant use beyond it can also be performed.

[0023] In the variational method of this invention, after mixing an electric conduction agent with an active material with fine particles, the

water solution of the compound of this invention is added, it mixes and coincidence is distributed. A mortar, a homogenizer, a dissolver, a kneader, etc. have independent or them together put as mixing and a variational method, and it is used. the electrode of this invention -- positive active material or the negative-electrode active material, the electric conduction agent, and the binder are included in the mixture at least. As an example of the desirable positive active material used by this invention, a transition-metals oxide, a transition-metals sulfide, a half-**** oxide, a conductive polymer, and a carbon compound are mentioned. Also in them, nickel hydroxide, a manganese dioxide, vanadium pentoxide, ferrous oxide, molybdenum oxide, a molybdenum sulfide, cobalt oxide, an iron sulfide, a titanium sulfide, a lead oxide, an aluminum oxide, the poly aniline, polypyrrole, fluoridation carbon, carbon, etc. are desirable.

[0024] A lithium content transition-metals oxide is mentioned as desirable positive active material used by this invention other than the above-mentioned positive active material. Lix My Oz (he is a subject about at least one sort chosen from $M=V$, and Mn, Fe, Co and nickel here), $x=0.8-1.1$, $y=1$ or 2 , and $z=1.5-5$ are raised especially preferably. Moreover, to these, they are alkali metal other than a lithium, alkaline earth metal, transition metals other than Above M, or the periodic table. The IIIB-V group B (aluminum, Ga, In, germanium, Sn, Pb, Sb, Bi) etc. may also be included. As desirable lithium content metallic-oxide positive active material, to the pan used by this invention Lix CoO₂, Lix NiO₂, and Lix Coa nickel1-a O₂, Lix Cob V1-b Oz and Lix Cob Fe1-b Oz, Lix Mn 2O₄, Lix Mnb Co2-b Oz, and Lix Mnb nickel2-b Oz, Lix Mnb V2-b Oz and Lix Mnb Fe1-b Oz (it is $x=0.8-1.1$, $a=0.1$ to 0.9 , $b=0.8$ to 0.98 , and $z=1.5-5$ here) are raised.

[0025] As most desirable lithium content transition-metals oxide positive active material used by this invention, Lix CoO₂, Lix NiO₂, Lix Coa nickel1-a O₂, Lix Mn 2O₄, and Lix Cob V1-b Oz (it is $x=0.8-1.1$, $a=0.1$ to 0.9 , $b=0.9$ to 0.98 , and $z=2.02-2.3$ here) are raised.

[0026] The negative-electrode active material used by this invention Cadmium, a hydrogen storing metal alloy, zinc, 5 niobium oxide etc. - others -- a lithium metal and a lithium alloy (aluminum-Mn (United States patent 4,820,599th) aluminum --) aluminum-Mg (JP,57-98977,A), aluminum-Sn (JP,63-6,742,A), aluminum-In, aluminum-Cd (JP,1-144,573,A), etc. a lithium ion, or a lithium metal Occlusion, the baking carbonaceous compound which can be emitted (For example) JP,58-209,864,A -- said -- 61-214,417 -- said -- 62-88,269 -- said -- 62-216,170 -- said -- 63-13,282 -- said -- 63-24,555 -- said -- 63-121,247 -- said -- 63-121,257 -- said -- 63-155,568 -- said -- 63-276,873 -- said -- 63-314,821 and JP,1-204,361,A -- said -- 1-221,859 -- said -- 1-274,360 etc. and a transition-metals oxide are raised.

[0027] As a desirable lithium content transition-metals oxide negative-electrode active material, Lie Mf Og (at least one sort chosen from $M=V$, and Mn, Fe, Co and nickel here), $e=1-3$, $f=1$ or 2 , and $g=1-5.5$ are raised rather than it is used by this invention. As most desirable lithium content transition-metals oxide negative-electrode active material used by this invention, Lip Coq V1-q Or (it is $p=1-2.5$, $b=0-1$, and $z=1.3-4.5$ here) is raised. As most desirable lithium content transition-metals oxide negative-electrode active material, Lip Coq V1-q Or (it is $p=1-2.5$, $b=0.02$ to 0.98 , and $z=1.3-4.5$ here) is raised to the pan used by this invention. As a desirable negative-electrode active material used by this invention, the compound containing the oxide of a periodic table IVB-VB group's semimetal is mentioned. For example, the compound containing the oxide of germanium, Sn, Pb, Sb, and Bi is desirable. for example, GeO, GeO₂, SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb 2O₃, Pb 2O₄, Pb 3O₄, Sb 2O₃, Sb 2O₄, and Sb 2O₅ etc. -- it is desirable. Also in them, it is GeO, GeO₂, SnO, and SnO₂. It is especially desirable.

[0028] Although especially the average grain size of the positive active material used by this invention or a negative-electrode active material ingredient is not limited, 0.03-50 micrometers is desirable. In order to make it a predetermined grain size, a well-known grinder and a well-known classifier can be used. For example, a mortar, a ball mill, a vibration ball mill, a satellite ball mill, a planet ball mill, a revolution air-current mold jet mill, a screen, etc. can be mentioned. The chemical formula of the compound which baking was carried out [above-mentioned] and obtained was computed from the weight difference of the fine particles before and behind baking as inductively-coupled-plasma (ICP) emission spectrochemical analysis and a brief method as a measuring method.

[0029] an electrode -- an electric conduction agent, a filler, etc. can be added to a mixture. In the constituted cell, if an electric conduction agent is an electronic conduction nature ingredient which does not cause a chemical change, it is good anything. Usually, conductive ingredients, such as natural graphites (flaky graphite, a scale-like graphite, earthy graphite, etc.), an artificial graphite, carbon black, acetylene black, KETCHIEN black, carbon fiber metallurgy group powder (copper, nickel, aluminum, silver (JP,63-148554,A), etc.), a metal fiber, or a polyphenylene derivative (JP,59-20971,A), can be included as one sort or such mixture. Especially concomitant use of a graphite and acetylene black is desirable. Although especially the addition is not limited, its 1 - 50 % of the weight is especially desirable, and its 2 - 30 % of the weight is desirable. In carbon or especially a graphite, 2 - 15 % of the weight is desirable.

[0030] In the constituted cell, a filler can be used anything, if it is the fibrous ingredient which does not cause a chemical change. Usually, fiber, such as olefin system polymers, such as polypropylene and polyethylene, glass, and carbon, is used. Although especially the addition of a filler is not limited, 0 - 30 % of the weight is desirable.

[0031] Generally the electrolyte consists of a solvent and lithium salt (an anion and lithium cation) which dissolves in the solvent. As a solvent, propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, Dimethyl carbonate, diethyl carbonate, gamma-butyrolactone, Methyl formate, methyl acetate, methyl propionate, ethyl propionate, 1, 2-dimethoxyethane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, Dimethyl sulfoxide, 1, 3-dioxolane, a formamide, dimethylformamide, Dioxolane, an acetonitrile, nitromethane, ethyl mono-glyme, Trialkyl phosphate (JP,60-23973,A), trimethoxy methane (JP,61-4170,A), a dioxolane derivative (JP,62-15771,A and JP,62-22372,A --) JP,62-108474,A, a sulfolane (JP,62-31959,A), 3-methyl-2-oxazolidinone (JP,62-44961,A), a propylene carbonate derivative (JP,62-290069,A --) A 62-290071 official report, a tetrahydrofuran derivative (JP,63-32872,A), Aprotic organic solvents, such as ethyl ether (JP,63-62166,A), 1, and 3-propane ape ton (JP,63-102173,A), can be mentioned, and these kinds or two sorts or more are mixed and used. As a cation of the lithium salt which dissolves in these solvents For example, ClO₄-, BF₄-, PF₆-, and CF₃ SO₃-, CF₃ CO₂-, AsF₆-, SbF₆-, and 2 (CF₃SO₂) N-, B10Cl102- (JP,57-74974,A) and 2 (1, 2-dimethoxyethane) ClO₄- (JP,57-74977,A), Low-grade aliphatic-carboxylic-acid ion (JP,60-41773,A) and AlCl₄-, Cl-, Br-, I- (JP,60-247265,A), the anion of a chloro borane compound (JP,61-165957,A), 4 phenyl boric-acid ion (JP,61-214376,A) can be mentioned, and these kinds or two sorts or more can be used. Especially, they are LiCF₃ SO₃, LiClO₄, and LiBF₄ to the mixed liquor of propylene carbonate or ethylene Cabot, 1 and 2-dimethoxyethane and/, or diethyl carbonate. And/or LiPF₆ The included electrolyte is desirable. Moreover, they are LiCF₃ SO₃, LiClO₄, and LiBF₄ to the mixed liquor of ethylene carbonate, butylene carbonate, and diethyl carbonate. And/or, LiPF₆ The included electrolyte is desirable. They are LiCF₃ SO₃, LiClO₄, and LiBF₄ to the mixed liquor of ethylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methyl propionate, and ethyl propionate. And/or LiPF₆ The included electrolyte is desirable.

[0032] although especially the amount that adds these electrolytes in a cell is not limited -- the amount of positive active material or a negative-electrode active material, and the size of a cell -- **** for initial complements -- things are made. Although especially the rate of a volume ratio of a solvent is not limited, in the case of the mixed liquor of propylene carbonate, ethylene Cabot or butylene carbonate pair 1, and 2-dimethoxyethane and/, or diethyl carbonate, 0.4 / 0.6 - 0.6/0.4 (the mixing ratio when carrying out the two ways of ethylene

carbonate and the butylene carbonate a rate 0.4/0.6-0.6/0. the mixing ratio when carrying out the two ways of 4, 1, and 2-dimethoxyethane and the diethyl carbonate a rate 0.4 / 0.6 - 0.6/0.4) are desirable. Although especially the concentration of a supporting electrolyte is not limited, its 0.2-3 mols per 1l. of electrolytic solutions are desirable.

[0033] Moreover, the following solid electrolytes can also be used besides the electrolytic solution. It is divided into an inorganic solid electrolyte and an organic solid electrolyte as a solid electrolyte. The nitride of Li, the halogenide, the oxygen acid salt, etc. are well known by the inorganic solid electrolyte. Especially, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ (JP,49-81899,A), $\text{xLi}_3\text{PO}_4\text{-(1-x) Li}_4\text{SiO}_4$ (JP,59-60866,A), Li_2SiS_3 (JP,60-501731,A), a phosphorus sulfide compound (JP,62-82665,A), etc. are effective.

[0034] The polymer which contains a polyethylene oxide derivative or this derivative in an organic solid electrolyte (JP,63-135447,A), The polymer containing a polypropylene oxide derivative or this derivative, the polymer (JP,62-254302,A and JP,62-254303,A --) containing an ionic dissociation radical the mixture (the United States patent number 4,792,504, the United States patent number 4,830,939, and JP,62-22375,A --) of the polymer containing JP,63-193954,A and an ionic dissociation radical, and the above-mentioned aprotic electrolytic solution JP,62-22376,A, JP,63-22375,A, JP,63-22776,A, JP,1-95117,A, a phosphoric ester polymer (JP,61-256573,A), The macromolecule matrix material (the United States patent number 4, No. 822 or 70, the United States patent number No. 4,830,939, JP,63-239779,A, a Japanese-Patent-Application-No. No. 30318 [two to] official report, Japanese-Patent-Application-No. No. 78531 [two to] official report) which made the aprotic polar solvent contain is effective. Furthermore, there is also the approach of adding a polyacrylonitrile to the electrolytic solution (JP,62-278774,A). Moreover, how (JP,60-1768,A) to use inorganic and an organic solid electrolyte together is also learned.

[0035] As a separator, it has big ion transmittance, and has a predetermined mechanical strength, and an insulating thin film is used. The sheet and nonwoven fabric which were built from organic solvent-proof nature and hydrophobicity from an olefin system polymer, a glass fiber, or polyethylene, such as the poly pre pyrene, etc. are used. The range where the aperture of a separator is generally used as an object for cells is used. For example, 0.01-10 micrometers is used. Generally the thickness of SEPARATA is used in the range for cells. For example, 5-300 micrometers is used.

[0036] Moreover, other compounds may be added to an electrolyte in order to improve discharge and a charge-and-discharge property. For example, a pyridine (JP,49-108525,A), a triethyl FOSU fight (JP,47-4376,A), Triethanolamine (JP,52-72425,A), cyclic ether (JP,57-152684,A), Ethylenediamine (JP,58-87777,A), n-glyme (JP,58-87778,A), Hexalin acid TORIAMIDO (JP,58-87779,A), a nitrobenzene derivative (JP,58-214281,A), Sulfur (JP,59-8280,A), a quinonimine dye (JP,59-68184,A), N-permutation oxazolidinone and N and N'-permutation imidalidinone (JP,59-154778,A), Ethylene glycol dialkyl ether (JP,59-205167,A), Quarternary ammonium salt (JP,60-30065,A), a polyethylene glycol (JP,60-41773,A), A pyrrole (JP,60-79677,A), 2-methoxyethanol (JP,60-89075,A), AlCl_3 (JP,61-88466,A), the monomer of a conductive polymer electrode active material (JP,61-161673,A), The triethylenephosphoramidate (JP,61-208758,A), Trialkylphosphine (JP,62-80976,A), a morpholine (JP,62-80977,A), An aryl compound with a carbonyl group (JP,62-86673,A), the crown ether (the physical review (Physical Review) B --) like 12-crown 4 42 ** 6424 pages (1990), hexamethylphosphoric triamide and 4-alkyl morpholine (JP,62-217575,A), The bicyclic third class amine (JP,62-217578,A), oil (JP,62-287580,A), the fourth class phosphonium salt (JP,63-121268,A), the third class sulfonium salt (JP,63-121269,A), etc. can be mentioned.

[0037] Moreover, in order to make the electrolytic solution into incombustibility, a halogen-containing solvent, for example, a carbon tetrachloride, and a 3 fluoridation ethylene chloride can be included in the electrolytic solution (JP,48-36,632,A). Moreover, in order to give fitness to elevated-temperature preservation, carbon dioxide gas can be included in the electrolytic solution (JP,59-134567,A).

[0038] Moreover, the electrolytic solution or an electrolyte can be included in the mixture of a positive electrode or a negative electrode. For example, the approach of including said ion conductive polymer and nitromethane (JP,48-36633,A), and the electrolytic solution (JP,57-124870,A) is learned.

[0039] Moreover, the front face of positive active material can be reformed. For example, the front face of a metallic oxide is processed by the esterification agent (JP,55-163779,A), or processing by the chelating agent by processing (JP,55-163780,A), the conductive polymer (JP,58-163188,A, 59-14274 official report), polyethylene oxide, etc. (JP,60-97561,A) is mentioned. Moreover, the front face of a negative-electrode active material can also be reformed. For example, preparing or (JP,58-111276,A official report) processing an ion conductive polymer and a polyacethylene layer by LiCl (JP,58-142771,A official report) etc. is mentioned.

[0040] If it is the electronic conductor which does not cause a chemical change in the constituted cell as a charge collector of an electrode active material, it is good anything. For example, the thing which made the thing which made the positive electrode process carbon, nickel, titanium, or silver as an ingredient on the front face of aluminum or stainless steel else [, such as stainless steel, nickel, aluminum, titanium, and baking carbon,], and the negative electrode process carbon, nickel, titanium, or silver as an ingredient on the front face of copper or stainless steel else [, such as stainless steel, nickel, copper, titanium, aluminum, and baking carbon], an aluminum-Cd alloy, etc. are used. Oxidizing the front face of these ingredients is also used. As for a configuration, a film besides the foil, a sheet, the thing netted and punched, a lath object, a porous body, foam, the Plastic solid of a fiber group, etc. are used. Although especially thickness is not limited, a 1-500-micrometer thing is used.

[0041] The configuration of a cell can apply coin, a carbon button, a sheet, a cylinder, an angle, etc. to all. The configuration of a cell is compressed into the configuration of a pellet at the time of coin or a carbon button, and the mixture of positive active material or a negative-electrode active material is mainly used. The thickness and the diameter of the pellet are decided with the magnitude of a cell. Moreover, when the configurations of a cell are a sheet, a cylinder, and an angle, on a charge collector, the mixture of positive active material or a negative-electrode active material is applied, (coat) dried and compressed, and is mainly used. A general approach can be used for the method of application. For example, the reverse roll method, the direct rolling method, the blade method, the knife method, the extrusion method, the curtain method, the gravure method, the bar method, a dip method, and the squeeze method can be mentioned. The blade method, the knife method, and the extrusion method are desirable. As for spreading, it is desirable to carry out the rate for 0.1-100m/. Under the present circumstances, according to the solution physical properties of a mixture, and drying, the surface state of a good spreading layer can be acquired by selecting the above-mentioned method of application. Although the thickness, die length, and width of the spreading layer are decided with the magnitude of a cell, the thickness of a spreading layer is in the condition of having been compressed after dry, and especially its 1-2000 micrometers are desirable.

[0042] The approach generally adopted can be used as a pellet, or desiccation of a sheet or the dehydration approach. Especially, it is desirable independent or to use hot blast, a vacuum, infrared radiation, far infrared rays, an electron ray, and a damp wind combining them. The range of temperature of 80-350 degrees C is desirable, and it is especially desirable. [of the range which is 100-250 degrees C] a nonaqueous cell -- moisture content -- the cell whole -- 2000 ppm or less -- desirable -- a positive electrode -- a mixture and a negative

electrode -- it is desirable to make it 500 ppm or less in a mixture or an electrolyte, respectively in respect of cycle nature. Although the approach generally adopted can be used for a pellet or the method of pressing a sheet, a die-press method and its calender pressing method are especially desirable. Especially press ** is 0.2 - 3 t/cm², although not limited. It is desirable. The pressing speed of the calender pressing method has the amount of desirable 0.1-50m/. Press temperature has desirable room temperature -200 degree C.

[0043] this -- a mixture -- a sheet is rolled or folded, is crushed flatly, is inserted in a can, connects a sheet with a can electrically, pours in the electrolytic solution, and forms a cell can using an obturation plate. At this time, a relief valve can be used as an obturation plate. It may be equipped with the various insurance components known from the former besides a relief valve. For example, a fuse, bimetal, a PTC component, etc. are used as an overcurrent-protection component. Moreover, the approach, the gasket crack approach, or the obturation plate crack approach of making a cut in a cell can can be used for everything but a relief valve as a cure of an internal pressure rise of a cell can. Moreover, the circuit which built overcharge and the cure against overdischarge into the cell itself and the charge machine may be made to provide. A metal and an alloy with electrical conductivity can be used for a can or a lead plate. For example, metals or those alloys, such as iron, nickel, titanium, chromium, molybdenum, copper, and aluminum, are used. A well-known approach (electric welding of an example, a direct current, or an alternating current, laser welding, ultrasonic welding) can be used for the welding process of a cap, a can, a sheet, and a lead plate. The compound and mixture which are known from the former, such as asphalt, can be used for the sealing compound for obturation.

[0044]-Although not limited to especially the application of the nonaqueous rechargeable battery of this invention, when it carries in electronic equipment, for example, A color notebook computer, monochrome notebook computer, a pen input personal computer, a pocket (palm top) personal computer, A note type word processor, a pocket word processor, an Electronic Book player, a cellular phone, Carrying facsimile a cordless phon -- a cordless handset, a pager, and a handy terminal -- A pocket copy, a pocket printer, a headphone stereo, a video movie, A liquid crystal television, a handy cleaner, portable CD, a mini disc, an electric shaver, an electronic translating machine, a land mobile radiotelephone, a transeiver, a power tool, an electronic notebook, a calculator, memory card, a tape recorder, radio, a backup power supply, memory card, etc. are mentioned. In addition, as a noncommercial use, an automobile, an electric car, a motor, a luminaire, a toy, a game device, a load conditioner, an iron, a clock, a stroboscope, a camera, medical equipment (a pace maker, hearing aid, and a shoulder are also **** etc.), etc. are mentioned. Furthermore, it can use as the various objects for munitions, and an object for space. Moreover, it is also combinable with a solar battery.

[0045]

[Example] Although an example is raised to below and this invention is explained in more detail, unless the main point of invention is exceeded, this invention is not limited to an example.

[0046] After dissolving 0.05, 0.1, 0.2, and 0.5g for an example 1 instantiation compound (1) or (4) in 50ml of water, 0.05g of powder of PVDF of 8 million is added for PTFE of number average molecular weight 500,000 to 5g or it, and water is added further, it is made 100ml, and they are stirred and distributed at the rate of 500 rotations in 1 minute with a homogenizer. the distributed condition of 1 hour after -- any case -- 0.05 % of the weight -- "they are those with precipitate a little", 0.1, and 0.2 % of the weight -- "fitness" and 05 % of the weight -- "-- a little -- ****(ing) -- " -- it was .

example 2 example 1 -- the same -- an instantiation compound (1) or (4) -- 0., after dissolving 1 and 0.2 in 50ml of water PTFE of number average molecular weight 500,000 5g (PTFE- 1 and an abbreviated name, further number-average-molecular-weight addition [of 5 million 0.2g]:PTFE- 2 and an abbreviated name) -- or -- the same -- PVDF After adding 5g 0.1g of carboxyl methyl cellulose is added, water is added further and it is made 100ml, and in 1 minute, at the rate of 500 rotations, it stirs and they are distributed with a homogenizer. The distributed condition of 1 hour after was "fitness" 0.1 and 0.2% of the weight.

[0047] the dispersion liquid prepared in the example 3 example 2 -- using -- a compression test machine -- a mixture -- the reinforcement of a pellet was measured. They are LiCoO₂ 85 % of the weight and a graphite as positive active material. 9 % of the weight, acetylene black 3 % of the weight, PTFE dispersion liquid (PTFE-1, PTFE-2), or PVDF dispersion liquid was added so that it might become 3% of the weight as each binder. Moreover, they are LiCoVO₄ 82 % of the weight and a graphite as a negative-electrode active material. 4 % of the weight, PTFE dispersion liquid, or PVDF dispersion liquid was added so that it might become 4% of the weight as each binder. 0.4g of prepared mixtures was pressed, the pellet was produced, and those reinforcement was measured with the compression tester. Those results were shown in Table 1. as positive active material -- nickel (OH)₂, LiNiO₂, and LiMn 2O₄ etc. -- as a negative-electrode active material -- Cd (OH)₂, a carbonaceous ingredient, and SnO and SnO₂ etc. -- the same result was obtained.

[0048]

[Table 1]

表 1

No.	化合物	添加量	活物質	結着剤	ペレット強度
1	1	0.2%	LiCoVO ₄	PTFE-1	46.2 kg/cm
2	4	"	"	"	43.5
3	1	"	"	PTFE-2	47.3
4	4	"	"	"	45.1
5	1	"	"	PVDF	42.3
6	4	"	"	"	39.2
7	1	"	LiCoO ₂	PTFE-1	71.4
8	4	"	"	"	69.7
9	1	"	"	PTFE-2	72.2
10	4	"	"	"	70.6
11	1	"	"	PVDF	71.3
12	4	"	"	"	69.8

[0049] It is LiCoO₂ as example 4 positive active material. A scale-like graphite as an electric conduction agent 82% of the weight 12 % of the weight, the positive-electrode pellet (13mmphi --) to which compression molding of the mixture which mixed the dispersion liquid (PTFE-1) produced in the example 2 as a binder so that a binder might become 6% of the weight was carried out 0.1g was enough used as a positive-electrode ingredient after dehydration at the far-infrared heater all over the dry box (dew-point-40--70 degree C, dry air) for 150-degree C about 3 to 4 hours. They are LiCoVO₄, SnO, or SnO₂ as a negative-electrode active material. A scale-like graphite as an electric conduction agent 82% of the weight as a binder 12% of the weight the negative-electrode pellet (13mmphi --) to which compression molding of the mixture which mixed the dispersion liquid (PTFE-1, PTFE-2, PVDF) produced by the same approach as an example 2 so that it might become 6% of the weight was carried out 0.020g was enough used as a negative-electrode ingredient after dehydration at the far-infrared heater all over the same dry box as the above. The charge collector welded the forward negative-electrode can to the coin can, and the network of SUS316 of 80-micrometer thickness was used for it. as an electrolyte -- one mol/l. LiPF₆ (the amount mixed liquor of isochore of ethylene carbonate and diethyl carbonate) -- 250microl. -- it used, and further, as a separator, using a microporous polypropylene sheet and a microporous polypropylene nonwoven fabric, the nonwoven fabric was infiltrated and the electrolytic solution was used. And a coin mold lithium cell like drawing 1 was produced all over the same dry box as the above.

[0050] drawing 1 -- setting -- a negative electrode -- a mixture -- between the positive-electrode case 6 where a pellet 2 is enclosed between the negative-electrode obturation plate 1 and a separator 3, and has a charge collector 5, and a separator 3 -- a forward negative electrode -- a mixture -- the pellet 4 is enclosed and the gasket 7 is formed between the rim of the negative-electrode obturation plate 1, and the rim of the positive-electrode case 6. this lithium cell -- 0.75 mA/cm² a constant current consistency -- LiCoVO₄ -- 4.0-1.8V, and SnO and SnO₂ **** -- the charge and discharge test was performed in 4.2-2.7V. All trials were begun from charge. The result of those charge-and-discharge experiments is shown in Table 2. The cycle nature shown in this table, it expressed with the discharge capacity rate of change after 10 cycles (value which *(ed) the discharge capacity decrement after 10 cycles by the discharge capacity of 1 cycle eye).

[0051]

[Table 2]

表 2

No.	化合物	結着剤	負極活物質	放電容量	サイクル性
1	1	PTFE-1	LiCoVO ₄	480 mAh/g	0.15
2	"	"	SnO	540	0.06
3	"	"	SnO ₂	499	0.05
4	4	PTFE-1	LiCoVO ₄	475	0.17
5	"	"	SnO	525	0.07
6	"	"	SnO ₂	485	0.06
7	1	PTFE-2	LiCoVO ₄	480	0.13
8	"	"	SnO	542	0.05
9	"	"	SnO ₂	498	0.04
10	1	PVDF	LiCoVO ₄	485	0.15
11	"	"	SnO	545	0.06
12	"	"	SnO ₂	500	0.05
13	4	PVDF	LiCoVO ₄	475	0.17
14	"	"	SnO	520	0.07
15	"	"	SnO ₂	490	0.06
16	5	PTFE-1	LiCoVO ₄	458	0.18
17	"	PVDF	"	465	0.19

[0052] As an example 5 negative-electrode active material, it is LiCoVO₄. Or in addition, water was kneaded as a medium and the slurry was produced so that it might become 4% of the weight using SnO about the PVDF dispersion liquid which were mixed 86% of the weight at a rate of 6 % of the weight of scale-like graphites, and 3 % of the weight of acetylene black, and produced each in the example 2 as a binder further. This slurry was applied to both sides of copper foil with a thickness of 18 micrometers by the extrusion method, and carried out compression molding with the calender press machine after desiccation, it cut to predetermined width of face and die length, and the band-like negative-electrode sheet (the amount of active materials : LiCoVO₄ 2.2g and SnO 1.6g) was produced. The thickness of a negative-electrode sheet was 124 micrometers. As positive active material, it is LiCoO₂. 87% of the weight, 3 % of the weight (PTFE-1) of PTFE distribution objects and 1 % of the weight of sodium polyacrylate further produced in the example 2 as a binder were added 6 % of the weight of scale-like graphites, and 3 % of the weight of acetylene black, and water was pressed [the slurry which kneaded as a medium and was obtained was applied by the approach same to both sides of aluminium foil with a thickness of 20 micrometers as the above, it was dried, and] and cut. And the 220-micrometer band-like positive-electrode sheet (the amount of active materials: a negative electrode

LiCoVO₄ 2.2g and SnO 8.4g) was produced. After [the above-mentioned negative-electrode sheet and a positive-electrode sheet] carrying out spot welding of the lead plate of nickel and aluminum to an edge, respectively, dehydration desiccation was carried out in the dry air not more than dew-point-40 degree C for 150-degree-C 2 hours. Furthermore, the laminating was carried out in the order of a dried [dehydration] positive-electrode sheet (8) fine porosity polypropylene film separator (Celgard 2400), a dried [dehydration] negative-electrode sheet (9), and a separator (10), this was involved in, and it wound around the curled form by the opportunity.

[0053] It contained with the iron closed-end cylindrical cell can (11) which serves this winding object as a negative-electrode terminal and which performed nickel plating. Furthermore, it is one mol/l. as an electrolyte. LiPF₆ (2:2:6 capacity mixed liquor of ethylene carbonate, butylene carbonate, and dimethyl carbonate) was poured into the cell can. the cell lid (12) which has a positive-electrode terminal -- a gasket (13) -- minding -- the cylindrical cell was produced in total. In addition, the positive-electrode terminal (12) connected beforehand the positive-electrode sheet (8) and the cell can (11) with the negative-electrode sheet (9) with the lead terminal. The cross section of a cylindrical cell was shown in drawing 2. In addition, (14) is a relief valve. For charge-and-discharge conditions, a negative electrode is LiCoVO₄. At 4.0-1.8V, and SnO, they are 4.2-2.7V, and 1 mA/cm² then. It carried out. The result is shown in Table 3. Moreover, in SnO, the standard deviation of those sheet weight is shown in Table 2 as a negative-electrode active material.

[0054]

[Table 3]

表 3

No.	化合物	負極活物質	放電容量	サイクル性	標準偏差
1	1	LiCoVO ₄	450 mAh/g	0.12	2 %
2	"	SnO	495	0.03	2
3	4	LiCoVO ₄	455	0.14	2.5
4	"	SnO	475	0.04	2

[0055] without it uses a dispersant in example of comparison 1 example 3 -- a positive electrode -- a mixture and a negative electrode -- the pellet of a mixture was produced and the same experiment as an example 3 was conducted. The result is shown in Table 4.

[0056]

[Table 4]

表 4

No.	添加量	活物質	結着剤	ペレット強度
1	0.2%	LiCoVO ₄	PTFE (粉)	1.9 kg/cm
2	"	"	PVDF (")	7.8
3	"	LiCoO ₂	PTFE (")	2.5
4	"	"	PVDF (")	14.4

[0057] example of comparison 2 example 3 -- setting -- a positive electrode -- the dispersant of a mixture (active material: LiCoO₂) -- PTFE (number average molecular weight 500,000) and a negative electrode -- the same test was carried out for the dispersant of a mixture (active material: LiCoVO₄) using the fine particles of PTFE (number average molecular weight 500,000) and PVDF. The result is shown in Table 5.

[0058]

[Table 5]

表 5

No.	結着剤	放電容量	サイクル性
1	PTFE (粉)	445 mAh/g	0.25
2	PVDF	455	0.23

[0059] example of comparison 3 example 4 -- setting -- a positive electrode -- a mixture -- as an active material -- LiCoO₂ It used, and the dispersant was transposed to the PTFE RATTEKUSU water dispersion of number average molecular weight 5 million, the mixture was prepared, extrusion molding of the mixture was carried out, it was stuck to aluminium foil by pressure, and the positive-electrode sheet was produced. a negative electrode -- the mixture was transposed to N-methyl pyrrolidone solution of PVDF, prepared the mixture, using SnO as an active material, applied it to copper foil, and produced the negative-electrode sheet. The standard deviation of those sheet weight is shown in Table 6.

[0060]

[Table 6]

表 6

No.	負極活物質	放電容量	サイクル性	標準偏差
1	LiCoVO ₄	455 mAh/g	0.12	5 %
2	SnO	490	0.03	5

[0061]

[Effect of the Invention] By using the dispersant of this invention, the chemical cell of the repeatability of cheap and high manufacture, a high discharge capacity, and good cycle nature can be obtained.

[Translation done.]